

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.0003

REC'D 11 JUL 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 6月25日

出願番号
Application Number:

特願2002-185154

[ST.10/C]:

[JP2002-185154]

出願人
Applicant(s):

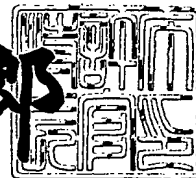
三菱瓦斯化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043366

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-215

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/38

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

【氏名】 杳名 貴昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

【氏名】 木原 秀太

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア材で被覆された中空容器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外面あるいは内面の少なくとも一方が、表面積の60～100%にガスバリア層がコートされたガスバリア性中空容器であって、(1)ガスバリア層がエポキシ樹脂をアミン系硬化剤により硬化して形成された層であり、(2)アミン系硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であることを特徴とするガスバリア性中空容器。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【請求項2】 前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位および／またはグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1つである請求項1に記載のガスバリア性中空容器。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、および／またはビスフェノールFから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項1に記載のガスバリア性中空容器。

【請求項4】 前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項1に

記載のガスバリア性中空容器。

【請求項 5】前記アミン系硬化剤がメタキシリレンジアミンと、アクリル酸、メタクリル酸および／またはそれらの誘導体との反応生成物である請求項 1～4 のいずれかに記載のガスバリア性中空容器。

【請求項 6】中空容器が主にポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂およびポリアミド樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂から構成されている請求項 1～5 のいずれかに記載のガスバリア性中空容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は食品や飲料などの容器に好適に使用されるガスバリア性中空容器およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ポリマーを主要構成材料とする中空容器がその透明性、軽量性等の理由から従来のガラス容器、金属容器に替わって需要を伸ばしている。しかしながら、ガラスや金属に比べて酸素や二酸化炭素のバリア性に劣るため、長期に亘る食品や飲料の保存には限界があった。そのため、ポリアミド等のガスバリア性に優れる樹脂から成る層を含む多層構造の中空容器が提案され、実用化されているが、複雑な構造の成形機を用いざるを得ず、より簡便に製造できるガスバリア性中空容器の出現が要望されていた。

【0003】

例えば、従来、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 樹脂をコーティングする手法が用いられていたが、ハロゲン原子を含有しているため焼却時にダイオキシンなどの有害ガスを発生し、環境破壊の原因となる恐れのあることが問題視されている。

【0004】

これに代わる技術として例えば、飲料用容器として普及しているポリエチレンテレフタレート等のポリエステルからなる延伸ブロー中空容器にガスバリア性を

付与する手段として、炭素やシリカ等の薄膜を蒸着やプラズマ放電等により容器内面に生成させる技術が提案され、一部実用化されているが、高真空が必要であり、大がかりな装置にならざるを得なかった。

【 0 0 0 5 】

一方、非ハロゲン系コーティング技術として、高アミン窒素含有のポリアミン-エポキシドコーティングが知られている（特公平7-112862）。しかしながら、このコート材のガスバリア性は食品や飲料を長期に亘って保存するためには十分なものではなく、また高湿度条件下でバリア性が低下することからさらなる改良が望まれている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決し優れたガスバリア性を有する非ハロゲン系ガスバリア性中空容器を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の組成のコート材により形成されるガスバリア層を中空容器の外表面あるいは内面の少なくとも一方にコーティングすることによりガスバリア性、および透明性などの諸性能に優れたガスバリア性中空容器が得られることを見出した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、外表面あるいは内面の少なくとも一方が、表面積の60～100%にガスバリア層がコートされたガスバリア性中空容器であって、(1)ガスバリア層がエポキシ樹脂をアミン系硬化剤により硬化して形成された層であり、(2)アミン系硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であることを特徴とするガスバリア性中空容器に関する。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明において、中空容器とは、ボトル、トレイ、カップ等、内側に空間部分を有する樹脂製容器である。該容器に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とするコート材により形成されるガスバリア層をその表面に保持し得るものであればいずれのものでも使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系樹脂などが挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂が好ましい。

【 0 0 1 0 】

中空容器を製造するに当たっては、いったんフィルム、シートを得て中空容器とする方法、ダイレクトブロー法、インジェクションブロー法、延伸ブロー法など直接中空容器とする方法など、公知の方法を採用することができる。また、これらの方法により中空容器を製造する際に必要に応じて強度保持層、シーラント層、ガスバリア層等を設けた多層構造としても良い。例えば、多層のフィルム、シートはガスバリア性樹脂から成るフィルムやシートにポリオレフィン系樹脂などを溶融押出する方法、ポリオレフィン系樹脂などの層にガスバリア性樹脂を溶融押出する方法、ガスバリア性樹脂とポリオレフィン系樹脂などを共押出あるいは共射出する方法、ガスバリア性樹脂から成るフィルムやシートとポリオレフィン系樹脂などからなるフィルムやシートとを有機チタン化合物、ポリウレタン化合物、エポキシ化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等により得ることができる。得られたフィルム、シートなどの多層構造物は真空成型、圧空成型、真空圧空成型などにより所望の形態の中空容器に成形することができる。

【 0 0 1 1 】

直接中空容器を得る方法として、ダイレクトブロー成形法、インジェクションブロー成形法、コールドパリソン法とホットパリソン法から成る延伸ブロー成形法等がある。これらの方法により中空容器を成形する際、必要に応じて強度保持

層、ガスバリア層等を設けた多層構造としても良い。多層構造を有する中空容器は容器前駆体である多層パリソンを二軸延伸ブロー成形することによって得ることができる。多層パリソンは、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリアミド MXD 6 とをそれぞれの射出シリンダーから金型ホットランナーを通して、金型キャビティー内に射出して得られる。これらの二軸延伸ブローボトルには耐熱性を付与するための熱固定処理がなされていても良い。

【 0 0 1 2 】

本発明の中空容器を構成するポリオレフィン系樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその部分ケン化物、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロックまたはランダム）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。特に、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレンが機械的特性等に優れることから好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の中空容器を構成するポリエステル系樹脂として、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、エチレンナフタレートなどを主たる繰り返し単位とする熱可塑性樹脂ポリエステル樹脂及びそれらの共重合樹脂が挙げられる。共重合酸成分として、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が使用できる。

【 0 0 1 4 】

また、共重合ポリオール成分として、トリメチレングリコール、テトラメチレ

ングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用できる。

【0015】

また、本発明の中空容器にはコート材をコーティングする際に膜切れやはじきなどの欠陥のないガスバリア層となる塗膜が形成されるように、火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されていてもよい。このような処理は中空容器に対するガスバリア層の良好な接着を促進する。

【0016】

続いて、本発明のガスバリア層を形成するコート材について以下に説明する。本発明におけるコート材はエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とすることを特徴としている。

【0017】

本発明において、コート材を構成するエポキシ樹脂は、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。

【0018】

具体的にはメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位および/またはグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂などが使用できるが、中でもメタキシリレンジアミン

から誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0019】

更に、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂やメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することがより好ましく、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することが特に好ましい。

【0020】

また、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

【0021】

本発明におけるエポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類とエピハロヒドリンの反応により得られる。例えば、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンにエピクロロヒドリンを付加させることで得られる。

ここで、前記グリシジルアミン部位は、キシリレンジアミン中のジアミンの4つの水素原子と置換できる、モノー、ジー、トリーおよび／またはテトラーグリシジルアミン部位を含む。モノー、ジー、トリーおよび／またはテトラーグリシジルアミン部位の各比率はメタキシリレンジアミンとエピクロロヒドリンとの反応比率を変えることで変更することができる。例えば、メタキシリレンジアミンに約4倍モルのエピクロロヒドリンを付加反応させることにより、主としてテトラグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂が得られる。

【0022】

前記エポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対し過剰のエピハロヒドリンを水酸化ナトリウム等のアルカリ存在下、20～140℃、

好ましくはアルコール類、フェノール類の場合は50～120℃、アミン類の場合は20～70℃の温度条件で反応させ、生成するアルカリハロゲン化物を分離することにより合成される。

生成したエポキシ樹脂の数平均分子量は各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対するエピハロヒドリンのモル比により異なるが、約80～4000であり、約200～1000であることが好ましく、約200～500であることがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明において、コート材を構成するアミン系硬化剤としては、下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物を用いることが特に好ましい。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【 0 0 2 4 】

前記(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。

また、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの炭素数1～8の一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などを上記多官能性化合物と併用して開始ポリアミンと反応させてもよい。

【 0 0 2 5 】

また、メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、これらのポ

リアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応における反応比は、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比が0.3~0.95の範囲が好ましい。反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、アミン系硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア性および中空容器表面への良好な接着強度が得られる。

【 0 0 2 6 】

本発明において、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とアミン系硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するアミン系硬化剤中の活性水素数の比が0.5~5.0、好ましくは0.8~3.0の範囲である。

【 0 0 2 7 】

また、本発明において、コート材を構成するガスバリア性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリウレタン系樹脂組成物、ポリアクリル系樹脂組成物、ポリウレタ系樹脂組成物等の熱硬化性樹脂組成物を混合してもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明におけるガスバリア層は、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とするコート材を必要に応じてある種の適切な有機溶媒および／または水で希釈したコート液とし、該コート液を中空容器上にコーティング後、必要により乾燥、熱処理することにより形成される。すなわち、コート液の調製の際にはそのエポキシ樹脂硬化物を得るのに十分なコート材の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化させることができ、コート液中のコート材の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶媒による希釈をしない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約5重量%程度の濃度に希釈する場合までの様々な状態をとり得る。同様に、硬化反応温度は室温から約140℃までの様々なものであってよい。

【 0 0 2 9 】

適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的低沸点の溶媒がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

コート液を中空容器にコーティングする場合においては、基材の表面の湿潤を助けるために、該コート液の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビッケミー社から入手するBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として0.01重量%～2.0重量%の範囲が好ましい。

【 0 0 3 1 】

また、ガスバリア性コート層のガスバリア性、耐衝撃性などの諸性能を向上させるために、コート材の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。フィルムの透明性を考慮した場合には、このような無機フィラーが平板状であることが好ましい。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として0.01重量%～10.0重量%の範囲が好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、前記コート材には、必要に応じて、酸素捕捉機能を有する化合物等を添加してもよい。酸素捕捉機能を有する化合物としては、例えば、ヒンダードフェノール類、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明において、コート液を中空容器にコーティングする際の塗装形式としては、ロールコーティングやスプレーコーティング、エアナイフコーティング、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用されるコーティング形式のいずれも使用され得る。この中でもスプレーコーティングが特に好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なスプレー技術および設備が適用され得る。

【 0 0 3 4 】

本発明において、ガスバリア層は中空容器の外表面あるいは内面の少なくとも一方において、その表面積の60～100%にコートされていることが必要である。コートされている面積が中空容器の外表面および内面のいずれも表面積の60%未満であると、得られるガスバリア性が充分でなく、好ましくない。

中空容器に充填される食品、飲料の種類によって高度なガスバリア性が必要になる。例えば、充填される飲料がビールの場合、ビール中に1ppmの酸素が混入するとビールの風味が損なわれるとされている。内容積500ml、表面積0.04m²のポリエチレンテレフタレートからなる延伸ブロー容器の場合、酸素透過率はおおよそ0.02～0.04 cc/bottle・day・0.21atmの範囲にある。この場合、容器の壁を通過して来る酸素が内容物の1ppmに達するまでの時間は1週間ないし2週間となる。容器の壁を通過して来る酸素が内容物の1ppmに達するまでの時間を2倍以上、すなわち、商品の寿命を2週間ないし4週間に延ばすためには、本発明のコート材であれば、中空容器の表面積のおおよそ60%以上にコートすることにより達成される。

【 0 0 3 5 】

コート液を中空容器に塗布、乾燥・熱処理した後のガスバリア層の厚さは1～100μm、好ましくは5～50μmが実用的である。1μm未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方50μmを超えるとその膜厚にムラが生じる。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【 0 0 3 7 】

<アミン系硬化剤A>

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Aを得た。

【0038】

<アミン系硬化剤B>

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、アミン系硬化剤Bを得た。

【0039】

<アミン系硬化剤C>

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.17molのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Cを得た。

【0040】

<アミン系硬化剤D>

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.33molの酢酸を0.5時間かけて滴下し、1時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Dを得た。

【0041】

＜アミン系硬化剤 E＞

反応容器に1molのテトラエチレンペンタミンを仕込んだ。窒素気流下100℃に昇温し、0.4molのビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート828）を1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。固形分濃度が40重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミン系硬化剤Eを得た。

【0042】

＜中空容器の成形＞

（1）延伸ブローボトル

固有粘度0.75のポリエチレンテレフタレート（PET：日本ユニペット（株）製、商品名：RT543C）を用いて下記の条件で射出成形によりパリソンを得た。

射出シリンダー：270℃ 金型内樹脂流路：270℃金型

冷却水：15℃

パリソンの形状：全長80mm、外径23.5mmφ、肉厚4.5mm
次いで、得られたパリソンを、二軸延伸ブロー成形機を用いて下記の条件により二軸延伸ブロー成形してボトル形状の中空容器（延伸ブローボトルA）を得た。

パリソン加熱温度：100℃ ブロー圧力：30kg/cm²

容器形状：重量：30g 平均厚み：0.4mm

容積：500ml 表面積：0.04m²

（2）ダイレクトブローボトル

ランダム共重合ポリプロピレン（チッソ（株）製X0235 MFR0.6）を用いて、下記の条件で成形してダイレクトブローボトルBを得た。

中空成形機（スクリュ径40mm、L/D=24）

シリンダ温度：240℃ ダイス温度：210℃

空気吹き込み圧力：3kg/cm² 空気吹込時間：15秒

金型温度：30℃

容器形状：重量：20g 平均厚み：0.4mm

容 積 : 5 0 0 m l 表 面 積 : 0 . 0 4 m ²

【 0 0 4 3 】

また、中空容器の各種性能の測定方法は以下の通りである。

< 酸素透過率 (cc/bottle · day · 0.21atm) >

23℃、容器内部の相対湿度100%、外部の相対湿度50%の雰囲気下にてASTM D3985に準じて測定した。測定はモダンコントロール社製、OX-TRAN 10/50Aを使用した。

< 透明性 (曇価の差) >

ボトルの胴部を切り取り、日本電色工業(株)製、ZE-2000を使用し、ASTM D1003に準じて曇価(ヘイズ)を測定した。結果はコーティング後の曇価からコーティング前の曇価を引いた値で表した。

【 0 0 4 4 】

実施例 1

アミン系硬化剤Aを90重量部およびメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂(三菱ガス化学(株)製; TETRAD-X)を50重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液(固形分濃度; 30重量%)を作製し、そこにアクリル系湿潤剤(ビック・ケミー社製; BYK381)を0.02重量部加え、よく攪拌し、コート液Aを得た。このコート液Aを延伸ブローボトルAの口栓部以外の外面にスプレーした後、60℃雰囲気下、30分硬化させた。コートされた面積の、外面の全表面積に対する割合は95%、コート層の厚みは平均20μmであった。得られたガスバリア層がコートされたボトルについてその酸素バリア性と透明性(曇価の差)を評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Bを66重量部用いた(コート液B)以外は実施例1と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 3

アミン系硬化剤Aの代わりにメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約2:1のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物(三菱ガス化学(株)製; ガスカミン340)を70重量部用いた(コート液C)以外は実施例1と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0047】

実施例4

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Cを100重量部用いた(コート液D)以外は実施例1と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0048】

実施例5

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Dを144重量部用いた(コート液E)以外は実施例1と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】

実施例6

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂の代わりにビスフェノールFから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製; エピコート807)を50重量部用い、アミン系硬化剤Aを77重量部用いた(コート液F)以外は実施例1と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】

実施例7

コートされた面積の全表面積に対する割合を75%とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0051】

実施例 8

コートされた面積の全表面積に対する割合を65%とした以外は実施例 1 と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

比較例 1

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂の代わりにビスフェノール A から誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート 828）を 50 重量部、アミン系硬化剤 A の代わりにアミン系硬化剤 E を 27 重量部用いた（コート液 G）以外は実施例 1 と同様の方法でコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

比較例 2

延伸ブローボトル A に何らコートを施さずに、実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

比較例 3

コートされた面積の全表面積に対する割合を 50%とした以外は実施例 1 と同様にしてコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	コート液	コート率 (%)	酸素透過率 (cc/bottle・day・0.21atm)	曇価の差 (%)
実施例 1	A	95	0.008	<5
実施例 2	B	95	0.010	<5
実施例 3	C	95	0.012	<5
実施例 4	D	95	0.007	<5
実施例 5	E	95	0.009	<5
実施例 6	F	95	0.015	<5
実施例 7	A	75	0.013	<5
実施例 8	A	65	0.016	<5
比較例 1	G	95	0.019	<5
比較例 2	なし	0	0.032	—
比較例 3	A	50	0.019	<5

【0056】

実施例 9

延伸ブローボトルAの代わりにダイレクトブローボトルBを用いた以外は実施例1と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0057】

実施例 10

コートされた面積の全表面積に対する割合を75%とした以外は実施例9と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0058】

実施例 11

コートされた面積の全表面積に対する割合を60%とした以外は実施例9と同様

にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0059】

比較例4

ダイレクトブローボトルBに何らコートを施さずに、実施例9と同様の評価を行なった。結果を表2に示す。

【0060】

比較例5

コートされた面積の全表面積に対する割合を50%とした以外は実施例9と同様にしてコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

	コート液	コート率 (%)	酸素透過率 (cc/bottle・day・0.21atm)	曇りの差 (%)
実施例9	A	95	0.06	<5
実施例10	A	75	0.27	<5
実施例11	A	60	0.42	<5
比較例4	なし	—	1.05	—
比較例5	A	50	0.53	<5

【0062】

【発明の効果】

本発明のガスバリア性中空容器は非ハロゲン系ガスバリアコート材を使用していることから環境への負荷が小さい。さらに、本発明のガスバリア性中空容器は高いガスバリア性に加え、層間接着性、高温下におけるガスバリア性、耐衝撃性、耐レトルト処理性などの諸性能についても優れていることから、高ガスバリア性が要求される食品や医薬品などの包装材料を始めとする様々な用途に応用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたガスバリア性を有する非ハロゲン系ガスバリア性中空容器を提供する。

【解決手段】 特定の組成のコート材により形成されるガスバリア層を中空容器の外面あるいは内面の少なくとも一方にコーティングすることによりガスバリア性、および透明性などの諸性能に優れるガスバリア性中空容器が得られる。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-185154
受付番号	50200929456
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月25日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.